

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 10[1998]—59799

Code:1035-70282
Ref. Price (LUCID)

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 10[1998]-59799

Technical Disclosure Section

Int. Cl. ⁶ :	C 30 B 29/12 C 01 F 11/22 G 02 B 1/02 G 03 F 7/20 H 01 L 21/027 H 01 L 21/30
Application No.:	Hei 8[1996]-218291
Application Date:	August 20, 1996
Publication Date:	March 3, 1998
Number of Claims:	4 (Total of 4 pages; OL)
Examination Request:	Not requested

PHOTOLITHOGRAPHIC DEVICE

Inventor:	Shigeru Sakuma Nikon Corp. 3-2-3 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo Tsutomu [illegible] Nikon Corp. 3-2-3 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo Masaki Shiozawa Nikon Corp. 3-2-3 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo
-----------	---

Applicant:

Nikon Corp. (000004112)
3-2-3 Marunouchi, Chiyoda-ku,
Tokyo

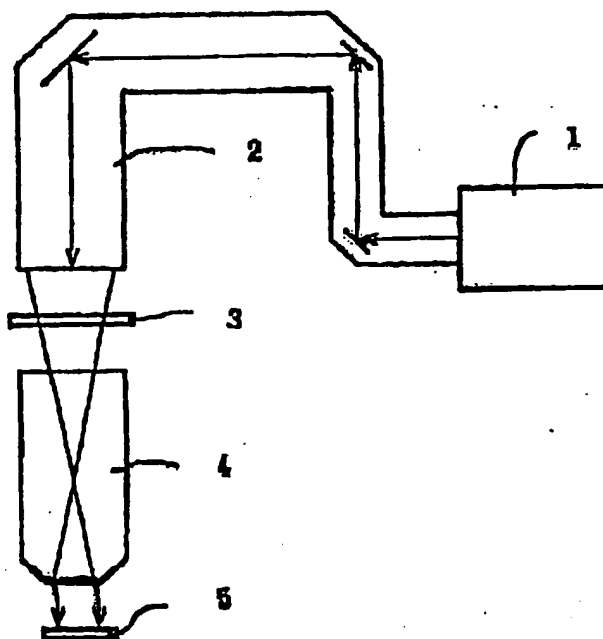
Abstract

Problem

Fluorite that exhibits almost no change in internal transmittance with KrF excimer laser light undergoes a decrease in internal transmittance due to ArF excimer laser light, and thus places limitations on optical equipment.

Means to solve

In a projection exposure device, a calcium fluoride crystal optical member wherein the total amount of alkaline-earth metal impurities is 1×10^{18} atom/cm³ or less is used in an optical projection system or an optical illumination system.



Claims

1. A photolithographic device having an ArF excimer laser as its light source, said photolithographic device being characterized by employing an optical member composed of calcium fluoride crystal where the total contained amount of alkaline-earth metal impurities is $1\text{E}18$ atoms/cm³ or less.
2. A device for projecting and exposing a mask pattern image on a substrate using an optical system for projection, where the projection and exposure device comprises an optical system for illumination that illuminates the mask using an ArF excimer laser as its light source, and an optical system for projection that forms the aforementioned mask pattern image on a substrate, and includes an optical member composed of calcium fluoride crystal wherein the total contained amount of alkaline-earth metal impurities is $1\text{E}18$ atoms/cm³ or less.
3. A device for projecting and exposing a mask pattern image on a substrate using an optical system for projection, where the projection and exposure device comprises an optical system for illumination that illuminates the mask using an ArF excimer laser as its light source, which includes an optical member composed of calcium fluoride crystal wherein the total contained amount of alkaline-earth metal impurities is $1\text{E}18$ atoms/cm³ or less, and an optical system for projection that forms the aforementioned mask pattern image on a substrate.
4. The projection exposure device described in Claim 2 or 3, said projection exposure device being characterized in that the optical system for illumination and/or the optical system for projection contains quartz glass and a calcium fluoride crystal optical member.

Detailed explanation of the invention

[0001]

Technical field of the invention

The present invention concerns a photolithographic device wherein ArF excimer laser is used as a light source in a photolithography device in which calcium fluoride crystal is used as optical material.

[0002]

Prior art

In recent years, VLSI chips have come to require fine processing technologies on wafers along with progressively increasing levels of integration and performance. In terms of processing methods, methods that involve the use of photolithography are generally used. Taking a DRAM as an example of a VLSI devices, DRAMS have been realized that have capacities of 256 M or greater. In order to produce fine process line widths of $0.35\text{ }\mu\text{m}$ or less, high imaging performance (resolution and focal point depth) is required of the projection lens of the steppers

that are mainly used in photolithographic technologies. In order to satisfy these demands, the exposure wavelength must be made even shorter, and thus steppers that employ KrF excimer lasers (wavelength 248 nm) as light sources have appeared on the market. There are very few optical materials that can be used in photolithography at a wavelength of 248 nm or less, and fluorite and quartz glass are typically used as materials.

[0003]

Moreover, next-generation steppers will be steppers that use ArF excimer laser light (wavelength 193 nm) for the light source, and technological extensions from KrF lasers are being considered.

[0004]

Problems to be solved by the invention

However, there are various problems with the transition from KrF to ArF lasers. One known problem is that although fluorite exhibits almost no change in internal transmittance with KrF excimer lasers, the internal transmittance of fluorite decreases when used with ArF excimer lasers. Problems thus arise with limitations on optical design due to this decrease in transmittance.

[0005]

Means to solve the problems

The inventors of the present invention were able to obtain a photolithographic device with excellent exposure process performance (throughput) as a result of painstaking investigations concerning photolithographic devices wherein ArF excimer lasers are used as light sources. The present invention offers a photolithography device wherein an ArF excimer laser is used as the light source, said photolithographic device being characterized in that a calcium fluoride crystal that has a total alkaline-earth metal impurity content of $1\text{E}18$ atoms/cm³ or greater is used as optical material. Herein, "1E18" denotes 1×10^{18} .

[0006]

Embodiment of the invention

There are three factors that cause a reduction in transmittance: reflection, scattering and absorption, but scattering and absorption are the two phenomena that occur in optical materials. Scattering is undesirable because it decreases contrast, but it has a comparatively small effect on optical performance in comparison to absorption. The reason that absorption has these effects is

that absorption causes an increase in temperature in the optical material, and the index of refraction changes, leading to a dramatic decrease in resolution.

[0007]

The presence of impurities disrupts the perfection of crystals such as fluorite, and although their complete absence is desired, this is impossible from a practical standpoint. In particular, separation and purification of calcium and alkaline-earth metals of the same group are particularly difficult in raw materials, and because removal by means of crystal wavelength is difficult, fluorite that is available in the market contains large quantities of alkaline-earth metal impurities. The presence of these alkaline-earth metal impurities has not been found to cause any problems at all with conventional devices in terms of initial transmittance (Table 1).

[0008]

Table I. Transmittance of conventional fluorite and the fluorite of the present invention at 192 nm (10 mm internal transmittance).

Table I

① 試料番号		内部透過率 (%) ②
従来の螢石 ③	1	99.8
	2	99.9
本発明の螢石 ④	3	99.9
	4	99.8
	5	99.9

Key: 1 Sample No.
 2 Internal transmittance (%)
 3 Conventional fluorite
 4 Fluorite of the present invention

[0009]

Color centers are produced due to impurities when a material is illuminated using an ArF laser. Absorption bands due to the color centers is exhibited in regions other than 193 nm, but the absorption bands are not that sharp, and thus affect the transmittance at 193 nm. Consequently,

there is a linear relationship between the concentration of color centers and the coefficient of absorption at 193 nm. The concentration of color centers is related to the energy density of the ArF laser and the concentration of impurities, typically alkaline-earth metal impurities.

[0010]

Consequently, the selection of a fluorite with an appropriate impurity concentration in accordance with the design of the photolithographic device is an important matter. The allowed amount of absorption gives a limit for the impurity concentration in the optical material in accordance with the energy density of the light used for illumination. Strontium is present in fluorite in large amounts that exceed 1×10^{18} atoms/cm³, and thus it is particularly important to use fluorite with suppressed strontium levels.

[0011]

Application examples

The analytical values (ICP-AES) of alkaline-earth metals (Mg, Sr, Ba) contained in the fluorite used in the present invention and conventional fluorite are compared in Table II.

[0012]

Table II. Analytical values (ICP-AES) of alkaline-earth metals (Mg, Sr, Ba) contained in the fluorite of the present invention and conventional fluorite.

Table II

① 試料番号		Mg	Sr	Ba [ppm]
従来の螢石	1	17	170	5
	② 2	15	140	4

本発明の螢石	3	3	20	2
	4	5	7	1
	③ 5	<1	2	<1

Key: 1 Sample No.
 2 Conventional fluorite
 3 Fluorite of the present invention

[0013]

The lower limit of the analytical values was 1 ppm. The total calculated atomic concentration was $5.1\text{E}18$ atom/cm³ for conventional fluorite 1, $4.3\text{E}18$ atom/cm³ for fluorite 2, and $7.1\text{E}17$, $5.5\text{E}17$ and $1.3\text{E}17$ atoms/cm³ or less for fluorites 3, 4 and 5 used in the present invention. Damage testing with the ArF laser was carried out on the respective fluorites, and the results are shown in Table III.

[0014]

Table III. ArF laser damage test results for the conventional fluorites and fluorites of the present invention (percentage decrease in transmittance after exposure of a 10-mm-thick sample to 10^4 pulses (%)).

Table III

① 試料番号		② エネルギー密度 [mJ/cm ² ・pulse]			
		100	50	25	18
従来の螢石 ③	1	5.3	2.0	0.8	0.5
	2	4.7	2.1	0.9	0.4
本発明の螢石 ④	3	0.5	0.2	<0.1	<0.1
	4	0.8	0.3	<0.1	<0.1
	5	0.3	0.2	<0.1	<0.1

Key: 1 Sample no.
 2 Energy density (mJ/cm²·pulse)
 3 Conventional fluorite
 4 Fluorite of the present invention

[0015]

The irradiation conditions have been reported. The effect of energy density and impurity atom concentration on the decrease in transmittance can be read from the table. The energy density is the amount of energy per unit area per pulse that is used to irradiate the sample. The fluorites of the present invention had dramatically reduced transmittance decrease, relative to the conventional fluorites. When these fluorites are used in optical projection systems or illumination systems in steppers wherein ArF excimer lasers are used as light sources, the throughput can be increased to up to 10 times relative to cases where conventional fluorites are used.

[0016]

Effect of the invention

ArF excimer lasers are understood to be the successors of KrF excimer lasers for stepper light sources, and existing fluorite and quartz glass are considered to be the optical materials that will be used, regardless of the light source. Although fluorite is more durable with respect to ArF excimer lasers, it has not been possible to attain a very large increase in energy density. By increasing the energy density, the exposure time required for printing on wafers can be shortened, and the processing volume per unit time can be increased. The present invention is extremely important in this regard.

Brief description of the figure

Figure 1 is a schematic diagram of the stepper optical system used in the present invention.

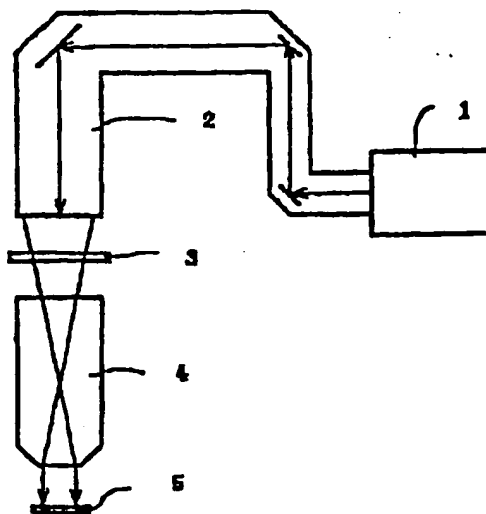


Figure 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-59799

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 3 0 B 29/12			C 3 0 B 29/12	
C 0 1 F 11/22			C 0 1 F 11/22	
G 0 2 B 1/02			G 0 2 B 1/02	
G 0 3 F 7/20			G 0 3 F 7/20	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 1 5 D
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-218291
 (22) 出願日 平成8年(1996) 8月20日

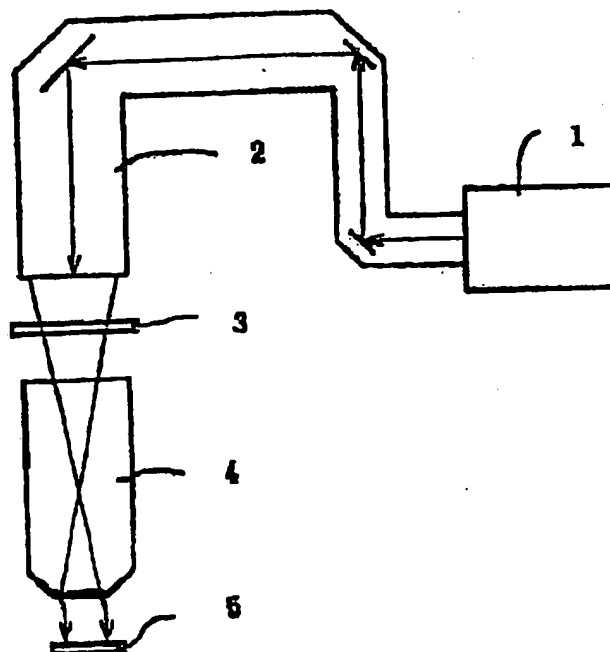
(71) 出願人 000004112
 株式会社ニコン
 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
 (72) 発明者 佐久間 繁
 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
 式会社ニコン内
 (72) 発明者 水野 勉
 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
 式会社ニコン内
 (72) 発明者 塩澤 正樹
 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
 式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 光リソグラフィー装置

(57) 【要約】

【課題】 KrFエキシマレーザー光ではほとんど内部透過率に変化を示さない螢石が、ArFエキシマレーザー光では内部透過率が低下し、このために光学設計が制限される。

【解決手段】 投影露光装置において、照明光学系及びまたは投影光学系に、含有するアルカリ土類金属不純物含有量が $1 \times 10^{18} \text{ atom/cm}^3$ 以下の弗化カルシウム結晶光学部材を用いる。



(2)

特開平10-59799

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ArFエキシマレーザーを光源とする光リソグラフィ装置において、含有するアルカリ土類金属不純物の合計が $1E18\text{ atom/cm}^3$ 以下の弗化カルシウム結晶からなる光学部材を用いることを特徴とする光リソグラフィ装置。

【請求項2】 投影光学系を用いてマスクのパターン像を基板上に投影露光する装置であって、ArFエキシマレーザーを露光光としてマスクを照明する照明光学系と、含有するアルカリ土類金属不純物の合計が $1E18\text{ atom/cm}^3$ 以下の弗化カルシウム結晶からなる光学部材を含み、前記マスクのパターン像を基板上に形成する投影光学系と、からなる投影露光装置。

【請求項3】 投影光学系を用いてマスクのパターン像を基板上に投影露光する装置であって、含有するアルカリ土類金属不純物の合計が $1E18\text{ atom/cm}^3$ 以下の弗化カルシウム結晶光学部材を含み、エキシマレーザーを露光光としてマスクを照明する照明光学系と、前記マスクのパターン像を基板上に形成する投影光学系と、からなる投影露光装置。

【請求項4】 請求項2または3に記載の投影露光装置において、照明光学系及び/または投影光学系がフッ化カルシウム結晶光学部材と石英ガラスを含むことを特徴とする投影露光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学材料として弗化カルシウム結晶を用いる光リソグラフィ装置において、ArFエキシマレーザーを光源とする、光リソグラフィ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年におけるVLSIは、高集積化、高性能化が進行し、ウェハ上の微細加工技術が要求されている。その加工方法として、光リソグラフィによる方法が一般的に行われている。このVLSIの中で、DRAMを例にあげれば近年256M以上の容量も現実のものとなっている。加工線幅も $0.35\mu\text{m}$ 以下と微細になっているため、光リソグラフィ技術の主流になっているステッパーの投影レンズには高い結像性能（解像度と焦点深度）が要求されている。この要求を満たすために、露光波長もしだいに短波長となり、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）を光源とするステッパーも市場に登場するようになってきた。248nm以下の波長で光リソグラフィ用として使える光学材料は非常

2

に少なく、蛍石と石英ガラスが代表的な材料として用いられている。

【0003】 さらに次世代のステッパーとして、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）を光源とするステッパーが叫ばれているが、KrFからの技術の延長線で考えられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、KrFからArFへの移行はいろいろな問題点が存在する。なかでも、KrFエキシマレーザー光ではほとんど内部透過率に変化を示さない蛍石が、ArFエキシマレーザー光では内部透過率が低下することがわかっている。この透過率の低下のために光学設計が制限されるという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者は、光リソグラフィ技術において、ArFエキシマレーザー光を光源とする光リソグラフィ装置について鋭意研究した結果、露光の処理能力（スループット）の優れた光リソグラフィ装置を得ることができた。本発明は、ArFエキシマレーザーを光源とする光リソグラフィ装置において、その光学材料として不純物のアルカリ土類金属の合計が $1E18\text{ atom/cm}^3$ 以下である弗化カルシウム結晶を用いることを特徴とする光リソグラフィ装置を提供する。ここで、 $1E18$ とは 1×10^{18} のことである。

【0006】

【発明の実施の形態】 透過率が下がる要因としては、反射、散乱、吸収の3つがあるが、光学材料の内部で起こる現象では散乱と吸収の2つである。しかし、散乱はコントラストが低下するという点では好ましくないが、吸収と比較すると光学性能に与える影響は少ない。なぜなら吸収は光学素材の温度上昇をもたらし、屈折率を変化させてしまい解像度が著しく減少するからである。

【0007】 不純物の存在は、蛍石のような結晶の完全性を崩すので、全く無いことが望ましいが現実的には不可能である。特に、カルシウムと同族のアルカリ土類金属は原料における分離精製が困難であり、なおかつ結晶成長によっても除去がむずかしいため、市場に出回っている蛍石は多くのアルカリ土類不純物を含んでいる。これらアルカリ土類不純物の存在は、初期透過率という点では従来のものでも全く問題とならないことがわかった（表1）。

【0008】

【表1】

(3)

特開平10-59799

3

4

従来の蛍石と本発明の蛍石の193nmにおける透過率(10nm内部透過率)

試料番号		内部透過率(%)
従来の蛍石	1	99.8
	2	99.9
本発明の蛍石	3	99.9
	4	99.8
	5	99.9

【0009】ArFレーザーを照射すると不純物に起因するカラーセンターが生成される。カラーセンターによる吸収帯は193nm以外のところに現れるが、吸収帯はそれほど急峻ではないため193nmにおける透過率にも影響を及ぼす。したがって、このカラーセンターの濃度が193nmにおける吸収係数と線形関係になる。このカラーセンターの濃度はアルカリ土類に代表される不純物濃度とArFレーザーのエネルギー密度に関係する。

【0010】したがって光リソグラフィー装置の設計に応じて不純物濃度の適切な蛍石を選定することが重要に*

*なる。許容される吸収量、光学材料に照射されるエネルギー密度に応じて不純物濃度の限界がわかる。ストロンチウムは、従来の蛍石には $1E18atom/cm^3$ を超える多量の存在が確認できるので、このストロンチウムの量を抑えた蛍石を使うことが特に重要である。

【0011】

【実施例】従来の蛍石と本発明で用いた蛍石のアルカリ土類金属(Mg, Sr, Ba)の分析値(ICP-AESによる)を表2に比較した。

【0012】

【表2】

従来の蛍石と本発明の蛍石のアルカリ土類不純物(Mg, Sr, Ba)の分析値(ICP-AESによる)

試料番号		Mg	Sr	Ba [ppm]
従来の蛍石	1	17	170	5
	2	15	140	4
本発明の蛍石	3	3	20	2
	4	5	7	1
	5	<1	2	<1

【0013】分析の下限値は1ppmである。原子濃度の合計を計算すると、従来の蛍石1では $5.1E18atom/cm^3$ 、蛍石2では $4.3E18atom/cm^3$ であり、本発明で用いた蛍石3、4、5は $7.1E17atom/cm^3$ 以下である。

※下である。それぞれの蛍石のArFレーザーに対するダメージテストを行ったところ表3に示すようになった。

【0014】

【表3】

(4)

特開平10-59799

5

6

8 従来の蛍石と本発明の蛍石のArFレーザーダメージテスト結果
 (試料厚さ10mmにおける $10^4 \text{A}^2/\text{s}$ 照射時の透過率低下量[%])

試料番号		エネルギー密度 [$\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{A}^2/\text{s}$]			
		100	50	25	10
従来の蛍石	1	5.3	2.0	0.8	0.5
	2	4.7	2.1	0.9	0.4
本発明の蛍石	3	0.5	0.2	<0.1	<0.1
	4	0.6	0.3	<0.1	<0.1
	5	0.3	0.2	<0.1	<0.1

【0015】照射の条件も併記してあるが、エネルギー密度と不純物原子濃度が透過率低下に及ぼす影響を読みとることができる。エネルギー密度とは、材料に照射される1パルス当たり、単位面積当たりのエネルギー量である。本発明の蛍石は透過率の低下量が従来の蛍石と比較して非常に少ない。この蛍石をArFエキシマレーザを光源とするステッパーの、照明光学系または投影光学系に用いることで、スループットが従来の10倍まで向上した。

【0016】

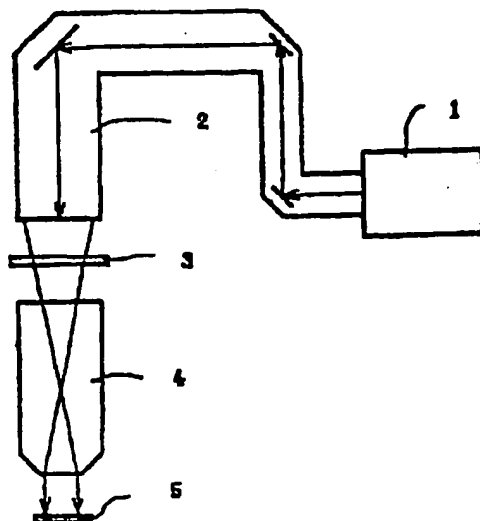
【発明の効果】ステッパーの光源はKrFエキシマレーザの次はArFエキシマレーザと考えられている。*

*どちらの光源においても、使われる光学材料は現在蛍石と石英ガラスが主に考えられている。ArFエキシマレーザに対する耐久性は蛍石の方が優れているが、それでもエネルギー密度をあまり上げることができなかった。エネルギー密度を上げることで、ウエハーに焼き付ける露光時間が短くできるため、単位時間当たりの処理量が上がる。この点において本発明は非常に画期的である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかるステッパーの光学系の概念図である。

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)